BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DEUTSCHES PATENT- UND MARKENAMT

Offenlegungsschrift

_® DE 198 36 684 A 1

(2) Aktenzeichen: 198 36 684.1 (2) Anmeldetag:

13. 8. 1998

(43) Offenlegungstag: 17. 2.2000 (f) Int. Cl.⁷: A 01 N 57/20

(7) Anmelder:

Hoechst Schering AgrEvo GmbH, 13509 Berlin, DE

(72) Erfinder:

Hacker, Erwin, Dr., 65239 Hochheim, DE; Bieringer, Hermann, Dr., 65817 Eppstein, DE; Willms, Lothar, Dr., 65719 Hofheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- (54) Herbizide Mittel für tolerante oder resistente Reiskulturen
- Zur Bekämpfung von Schadpflanzen in Reis, der aus toleranten oder resistenten Mutanten oder transgenen Reispflanzen besteht, eignen sich Herbizid-Kombinationen (A) + (B), gegebenenfalls in Gegenwart von Safenern, mit einem wirksamen Gehalt an

(A) breitwirksamen Herbiziden aus der Gruppe

- (A1) Glufosinate(salze) und verwandter Verbindungen (A2) Glyphosate(salze) und verwandte Verbindungen wie Sulfosate,
- (A3) Imidazolinone wie Imazethapyr, Imazapyr, Imazaquin, Imazamox oder deren Salzen und
- (A4) herbiziden Azolen aus der Gruppe der Hemmstoffe der Protoporphyrinogen-oxidase (PPO-Hemmstoffe) besteht.

und

Δ

- (B) einem oder mehreren Herbiziden aus der Gruppe, welche aus
- (B0) einem oder mehreren strukturell anderen Herbiziden aus der genannten Gruppe (A) oder
- (B1) selektiv in Reis gegen monokotyle und dikotyle Schadpflanzen wirksamen Herbiziden mit Blattwirkung und Bodenwirkung (Residualwirkung) oder
- (B2) selektiv in Reis gegen dikotyle Schadpflanzen und/ oder Seggen wirksamen Herbiziden oder
- (B3) selektiv in Reis gegen monokotyle Schadpflanzen wirksamen Herbiziden mit Blattwirkung oder
- (B4) selektiv in Reis gegen monokotyle Schadpflanzen wirksamen Herbiziden mit Blatt- und Bodenwirkung oder Herbiziden aus mehreren der Gruppen (B0) bis (B4) be-

aufweist und die Reiskulturen gegenüber den in der Kombination...

Beschreibung

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Pflanzenschutzmittel, die gegen Schadpflanzen in toleranten oder resistenten Kulturen von Reis eingesetzt werden können und als Herbizidwirkstoffe eine Kombination von zwei oder mehreren Herbiziden enthalten.

Mit der Einführung von toleranten oder resistenten Reissorten und -linien, insbesondere von transgenen Reissorten und -linien, wird das herkömmliche Unkrautbekämpfungssystem um neue, per se in herkömmlichen Reissorten nichtselektive Wirkstoffe ergänzt. Die Wirkstoffe sind beispielsweise die bekannte breitwirksame Herbizide wie Glyphosate, Sulfosate, Glufosinate, Bialaphos und Imidazolinon-Herbizide [Herbizide (A)], die nunmehr in den jeweils für sie entwickelten toleranten Kulturen eingesetzt werden können. Die Wirksamkeit dieser Herbizide gegen Schadpflanzen in den toleranten Kulturen liegt auf einem hohen Niveau, hängt jedoch - ähnlich wie bei anderen Herbizidbehandlungen - von der Art des eingesetzten Herbizids, dessen Aufwandmenge, der jeweiligen Zubereitungsform, den jeweils zu bekämpfenden Schadpflanzen, den Klima- und Bodenverhältnissen, etc. ab. Ferner weisen die Herbizide Schwächen (Lücken) gegen spezielle Arten von Schadpflanzen auf Ein weiteres Kriterium ist die Dauer der Wirkung bzw. die Abbaugeschwindigkeit des Herbizids. Zu berücksichtigen sind gegebenenfalls auch Veränderungen in der Empfindlichkeit von Schadpflanzen, die bei längerer Anwendung der Herbizide oder geographisch begrenzt auftreten können. Wirkungsverluste bei einzelnen Pflanzen lassen sich nur bedingt, wenn überhaupt, durch höhere Aufwandmengen der Herbizide ausgleichen. Außerdem besteht immer Bedarf für Methoden, die Herbizidwirkung mit geringerer Aufwandmenge an Wirkstoffen zu erreichen. Eine geringere Aufwandmenge reduziert nicht nur die für die Applikation erforderliche Menge eines Wirkstoffs, sondern reduziert in der Regel auch die Menge an nötigen Formulierungshilfsmitteln. Beides verringert den wirtschaftlichen Aufwand und verbessert die ökologische Verträglichkeit der Herbizidbehandlung.

Eine Möglichkeit zur Verbesserung des Anwendungsprofils eines Herbizids kann in der Kombination des Wirkstoffs mit einem oder mehreren anderen Wirkstoffen bestehen, welche die gewünschten zusätzlichen Eigenschaften beisteuern. Allerdings treten bei der kombinierten Anwendung mehrerer Wirkstoffe nicht selten Phänomene der physikalischen und biologischen Unverträglichkeit auf, z. B. mangelnde Stabilität einer Coformulierung, Zersetzung eines Wirkstoffes bzw. Antagonismus der Wirkstoffe. Erwünscht dagegen sind Kombinationen von Wirkstoffen mit günstigem Wirkungsprofil, hoher Stabilität und möglichst synergistisch verstärkter Wirkung, welche eine Reduzierung der Aufwandmenge im Vergleich zur Einzelapplikation der zu kombinierenden Wirkstoffe erlaubt.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Wirkstoffe aus der Gruppe der genannten breitwirksamen Herbizide (A) in Kombination mit anderen Herbiziden aus der Gruppe (A) und gegebenenfalls bestimmten Herbiziden (B) in besonders günstiger Weise zusammenwirken, wenn sie in den Reiskulturen eingesetzt werden, die für die selektive Anwendung der erstgenannten Herbizide geeignet sind.

Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung von Herbizid-Kombinationen zur Bekämpfung von Schadpflanzen in Reiskulturen, dadurch gekennzeichnet, daß die jeweilige Herbizid-Kombination einen synergistisch wirksamen Gehalt an

(A) einem breitwirksamen Herbizid aus der Gruppe der Verbindungen, welche aus
 (A1) Verbindungen der Formeln (A1),

$$H_3C \longrightarrow P$$
OH
 NH_2
(A1)

worin Z einen Rest der Formel -OH oder einen Peptidrest der Formel

-NHCH(CH3)CONHCH(CH3)COOH oder

-NHCH(CH₃)CONHCH[CH₂CH(CH₃)₂)COOH bedeutet, oder deren Ester und Salze, vorzugsweise Glufosinate oder dessen Salze mit Säuren und Basen, insbesondere Glufosinate-ammonium, L-Glufosinate oder dessen Salze, Bialaphos oder dessen Salze mit Säuren und Basen und/oder

(A2) Verbindungen der Formel (A2) und deren Ester und Salze,

$$HO \xrightarrow{\bigcap_{N} P} \bigcap_{N} H \xrightarrow{O} OH$$
(A2)

vorzugsweise Glyphosate oder dessen Alkalimetallsalze oder Salze mit Aminen, insbesondere Glyphosate-isopropylammonium, oder Sulfosate und/oder

(A3) Imidazolinonen, vorzugsweise Imazethapyr, Imazapyr, Imazamethabenz, Imazamethabenz-methyl, Imazaquin, Imazamox oder deren Salzen und/oder

(A4) herbiziden Azolen aus der Gruppe der Hemmstoffe der Protoporphyrinogen-oxidase (PPO-Hemmstoffe) wie WC9717 (= CGA276854) besteht,

und

40

45

50

55

60

65

(B) einem oder mehreren Herbiziden aus der Gruppe der Verbindungen, welche aus

- (B0) einenkoder mehreren strukturell anderen Herbiziden aus der genannten Gruppe (A) und/oder
- (B1) selektiv in Reis gegen monokotyle und dikotyle Schadpflanzen wirksamen Herbiziden mit Blattwirkung und Bodenwirkung (Residualwirkung) und/oder
- (B2) selektiv in Reis gegen dikotyle Schadpflanzen und/oder Seggen wirksamen Herbiziden und/oder
- (B3) selektiv in Reis gegen monokotyle Schadpflanzen wirksamen Herbiziden mit Blattwirkung und/oder
- (B4) selektiv in Reis gegen monokotyle Schadpflanzen wirksamen Herbiziden mit Blatt- und Bodenwirkung besteht,

LO

35

60

65

aufweist und die Reiskulturen gegenüber den in der Kombination enthaltenen Herbiziden (A) und (B), gegebenenfalls in Gegenwart von Safenern, tolerant sind.

Neben den erfindungsgemäßen Herbizid-Kombinationen können weitere Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und im Pflanzenschutz übliche Hilfsstoffe und Formulierungshilfsmittel verwendet werden.

Die synergistischen Wirkungen werden bei gemeinsamer Ausbringung der Wirkstoffe (A) und (B) beobachtet, können jedoch auch bei zeitlich getrennter Anwendung (Splitting) festgestellt werden. Möglich ist auch die Anwendung der Herbizide oder der Herbizid-Kombinationen in mehreren Portionen (Sequenzanwendung), z. B. nach Anwendungen im Vorauflauf, gefolgt von Nachauflauf-Applikationen oder nach frühen Nachauflaufanwendungen, gefolgt von Applikationen im mittleren oder späten Nachauflauf. Bevorzugt ist dabei die simultane Anwendung der Wirkstoffe der jeweiligen Kombination, gegebenenfalls in mehreren Portionen. Aber auch die zeitversetzte Anwendung der Einzelwirkstoffe einer Kombination ist möglich und kann im Einzelfall vorteilhaft sein. In diese Systemanwendung können auch andere Pflanzenschutzmittel wie Fungizide, Insektizide, Akarizide etc. und/oder verschiedene Hilfsstoffe, Adjuvantien und/oder Düngergaben integriert werden.

Die synergistischen Effekte erlauben eine Reduktion der Aufwandmengen der Einzelwirkstoffe, eine höhere Wirkungsstärke gegenüber derselben Schadpflanzenart bei gleicher Aufwandmenge, die Kontrolle bislang nicht erfasster Arten (Lücken), eine Ausdehnung des Anwendungszeitraums und/oder eine Reduzierung der Anzahl notwendiger Einzelanwendungen und – als Resultat für den Anwender – ökonomisch und ökologisch vorteilhaftere Unkrautbekämpfungssysteme.

Beispielsweise werden durch die erfindungsgemäßen Kombinationen aus (A)+(B) synergistische Wirkungssteigerungen möglich, die weit und in unerwarteter Weise über die Wirkungen hinausgehen, die mit den Einzelwirkstoffen (A) und (B) erreicht werden.

In WO-A-98/09525 ist bereits ein Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern in transgenen Kulturen beschrieben, welche gegenüber phosphorhaltigen Herbiziden wie Glufosinate oder Glyphosate resistent sind, wobei Herbizid-Kombinationen eingesetzt werden, welche Glufosinate oder Glyphosate und mindestens ein Herbizid aus der Gruppe Prosulfuron, Primisulfuron, Dicamba, Pyridate, Dimethenamid, Metolachlor, Flumeturon, Propaquizafop, Atrazin, Clodinafop, Norflurazone, Ametryn, Terbutylazin, Simazin, Prometryn, NOA-402989 (3-Phenyl, 4-hydroxy-6-chlorpyridazin), eine Verbindung der Formel,

worin R = 4-Chlor-2-fluor-5-(methoxycarbonylmethylthio)-phenyl bedeutet, (bekannt aus US-A-4671819), CGA276854 = 2-Chlor-5-(3-methyl-2,6-dioxo-4-trifluormethyl-3,6-dihydro-2H-pyrimidin-1-yl)-benzoesäure-1-allyloxycarbonyl-1-methylethyl-ester (= WC9717, bekannt aus US-A-5183492) und 2-{N-[N-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-aminosulfonyl}-benzoesäure-4-oxetanylester (bekannt aus EP A-496701) enthalten. Einzelheiten über die erzielbaren oder erzielten Effekte gehen aus der Druckschrift WO-A-98/09525 nicht hervor. Beispiele zu synergistischen Effekten oder zur Durchführung des Verfahrens in bestimmten Kulturen fehlen ebenso wie konkrete Kombinationen aus zwei, drei oder weiteren Herbiziden.

In eigenen Versuchen wurde gefunden, daß überraschenderweise große Unterschiede zwischen der Verwendbarkeit der in WO-A-98/09525 erwähnten Herbizid-Kombinationen und auch anderer neuartiger Herbizid-Kombinationen in Pflanzenkulturen bestehen.

Erfindungsgemäß werden Herbizid-Kombinationen bereitgestellt, die in toleranten Reiskulturen besonders günstig eingesetzt werden können.

Die Verbindungen der Formel (A1) bis (A4) sind bekannt oder können analog bekannten Verfahren hergestellt werden. Die Formel (A1) umfaßt alle Stereoisomeren und deren Gemische, insbesondere das Racemat und das jeweils biologisch wirksame Enantiomere, z. B. L-Glufosinate und dessen Salze. Beispiele für Wirkstoffe der Formel (A1) sind folgende:

- (A1.1) Glufosinate im engeren Sinne, d. h. D,L-2-Amino-4-[hydroxy(methyl)phosphinyl)-butansäure,
- (A1.2) Glufosinate-monoammoniumsalz,
- (A1.3) L-Glufosinate, L- oder (2S)-2-Amino-4-[hydroxy(methyl)phosphinyljbutansäure,
- (A1.4) L-Glufosinate-monoammoniumsalz,
- (A1.5) Bialaphos (oder Bilanafos), d. h. L-2-Amino-4-[hydroxy(methyl)phosphinyl]-butanoyl-L-alanyl-L-alanin, insbesondere dessen Natriumsalz.

Die genannten Herbizide (A1.1) bis (A1.5) werden über die grünen Teile der Pflanzen aufgenommen und sind als Breitspektrum-Herbizide oder Totalherbizide bekannt; sie sind Hemmstoffe des Enzyms Glutaminsynthetase in Pflanzen; siehe "The Pesticide Manual" 11th Edition, British Crop Protection Council 1997, S. 643–645 bzw. 120–121. Während ein Einsatzgebiet im Nachauflauf-Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern und Ungräsern in Plantagen-Kulturen und auf Nichtkulturland sowie mittels spezieller Applikationstechniken auch zur Zwischenreihenbekämpfung in landwirtschaftlichen Flächenkulturen wie Mais, Baumwolle u. a. besteht, nimmt die Bedeutung der Verwendung als selektive Herbizide in resistenten transgenen Pflanzenkulturen zu.

Glufosinate wird üblicherweise in Form eines Salzes, vorzugsweise des Ammoniumsalzes eingesetzt. Das Racemat von Glufosinate bzw. Glufosinateammonium wird alleine tiblicherweise in Dosierungen ausgebracht, die zwischen 200 und 2000 g AS/ha (= g a.i./ha = Gramm Aktivsubstanz pro Hektar) liegen. Glufosinate ist in diesen Dosierungen vor allem dann wirksam, wenn es über grüne Pflanzenteile aufgenommen wird. Da es im Boden mikrobiell innerhalb weniger Tage abgebaut wird, hat es keine Dauerwirkung im Boden. Ähnliches güt auch für den verwandten Wirkstoff Bialaphos-Natrium (auch Bilanafos-Natrium); siehe "The Pesticide Manual" 11th Ed., British Crop Protection Council 1997 S. 120-121.

In den erfindungsgemäßen Kombinationen benötigt man in der Regel deutlich weniger Wirkstoff (A1), beispielsweise eine Aufwandmenge im Bereich von 20 bis 800, vorzugsweise 20 bis 600 Gramm Aktivsubstanz Glufosinate pro Hektar (g AS/ha oder g a.i./ha). Entsprechende Mengen, vorzugsweise in Mol pro Hektar umgerechnete Mengen, gelten auch für Glufosinate-ammonium und Bialafos bzw. Bialafos-Natrium.

Die Kombinationen mit den blattwirksamen Herbiziden (A1) werden zweckmäßig in Reiskulturen eingesetzt, die gegenüber den Verbindungen (A1) resistent oder tolerant sind. Einige tolerante Reiskulturen, die gentechnisch erzeugt wurden, sind bereits bekannt und werden in der Praxis eingesetzt; vgl. Artikel in der Zeitschrift "Zuckerrübe" 47. Jahrgang (1998), S. 217 ff.; zur Herstellung transgener Pflanzen, die gegen Glufosinate resistent sind, vgl. EP-A-0242246, EP-A-242236, EP-A-257542, EP-A-275957, EP-A-05130b4).

Beispiele für Verbindungen (A2) sind

25

30

45

- (A2.1) Glyphosate, d. h. N-(Phosphonomethyl)-glycin,
- (A2.2) Glyphosate-monoisopropylammoniumsalz,
- (A2.3) Glyphosate-natriumsalz,
- (A2.4) Sulfosate, d. h. N-(Phosphonomethyl)-glycin-trimesiumsalz = N-(Phosphonomethyl)-glycin-trimethylsulfo-xoniumsalz,

Glyphosate wird üblicherweise in Form eines Salzes, vorzugsweise des Monoisopropylammoniumsalzes oder des Trimethylsulfoxoniumsalzes (= Trimesiumsalzes = Sulfosate) eingesetzt. Bezogen auf die freie Säure Glyphosate liegt die Einzeldosierung im Bereich von 0,5–5 kg AS/ha. Glyphosate ist unter manchen anwendungstechnischen Aspekten dem Glufosinate ähnlich, jedoch ist es im Gegensatz dazu ein Hemmstoff für des Enzyms 5-Enolpyruvylshikimat-3-phosphat-Syntase in Pflanzen; siehe "The Pesticide Manual" 11 th Ed., British Crop Protection Council 1997 S. 646–649. In den erfindungsgemäßen Kombinationen benötigt man in der Regel Aufwandmengen im Bereich von 20 bis 1000, vorzugsweise 20 bis 800 g AS/ha Glyphosate.

Auch für Verbindungen (A2) sind bereits gentechnisch erzeugte tolerante Pflanzen bekannt und in der Praxis einge40 führt worden; vgl. "Zuckerrübe" 47. Jahrgang (1998), S. 217 ff.; vgl. auch WO 92100377, EP-A-115673, EP-A-409815.
Beispiele für Imidazolinon-Herbizide (A3) sind

- (A3.1) Imazapyr und dessen Salze und Ester,
- (A3.2) Imazethapyr und dessen Salze und Ester,
- (A3.3) Imazamethabenz und dessen Salze und Ester,
- (A3.4) Imazamethabenz-methyl,
- (A3.5) Imazamox und dessen Salze und Ester,
- (A3.6) Imazaguin und dessen Salze und Ester, z. B. das Ammoniumsalz,

Die Herbizide hemmen das Enzym Acetolactatsynthase (ALS) und damit die Proteinsynthese in Pflanzen; sie sind sowohl boden- als auch blattwirksam und weisen teilweise Selektivitäten in Kulturen auf; vgl. "The Pesticide Manual" 11th Ed., British Crop Protection Council 1997 S. 697-699 zu (A3.1), S. 701-703 zu (A3.2), S. 694-696 zu (A3.3) und (A3.4), S. 696-697 zu (A3.5) und 699-701 zu (A3.6). Die Aufwandmengen der Herbizide sind üblicherweise zwischen 0,1 bis 2 kg AS/ha. In den erfindungsgemäßen Kombinationen liegen sie im Bereich von 10 bis 200 g AS/ha.

Die Kombinationen mit Imidazolinonen werden zweckmäßig in Reiskulturen eingesetzt, die gegenüber den Imidazolinonen resistent sind. Derartige tolerante Kulturen sind bereits bekannt. EP-A-0360750 beschreibt z. B. die Herstellung von ALS-inhibitor-toleranten Pflanzen durch Selektionsverfahren oder gentechnische Verfahren. Die Herbizid-Toleranz der Pflanzen wird hierbei durch einen erhöhten ALS-Gehalt in den Pflanzen erzeugt. US-A-5, 198,599 beschreibt sulfonylharnstoff- und imidazolinon-tolerante Pflanzen, die durch Selektionsverfahren gewonnen wurden.

Beispiele für PPO-Hemmstoffe (A4) sind

- (A4.1) Pyraflufen und dessen Ester wie Pyraflufen-ethyl,
- (A4.2) Carfentrazone und dessen Ester wie Carfentrazone-ethyl,
- (A4.3) Oxadiargyl
- 65 (A4.4) Sulfentrazone
 - (A4.5) WC9717 oder CGA276854 = 2-Chlor-5-(3-methyl-2,6-dioxo-4-trifluormethyl-3,6-dihydro-2H-pyrimidin-1-yl)-benzoesäure-1 -allyloxycarbonyl-1-methylethyl-ester (bekannt aus US-A-5183492).

Die genannten Azole sind bekannt als Hemmstoffe des Enzyms Protoporphyrinogenoxidase (PPO) in Pflanzen; siehe

"The Pesticide Manual" 11th Ed., British Crop Protection Council 1997 S. 1048-1049 zu (A4.1), S. 191-193 zu (A4.2), S. 904-905 zu (A4.3) und S. 1126-1127 zu (A4.4). Tolerante Pflanzenkulturen sind bereits beschrieben. Die Aufwandmengen der Azole sind in der Regel im Bereich von 5 bis 200 g AS/ha. Einige gegenüber PPO-Hemmern tolerante Pflanzen sind bereits bekannt. Als Kombinationspartner (B) kommen beispielsweise Verbindungen der Untergruppen (B0) bis (B4) bestehend aus (B0) einem oder mehreren strukturell anderen Herbiziden aus der genannten Gruppe (A) und/oder (B1) selektiv in Reis gegen monokotyle und dikotyle Schadpflanzen wirksamen Herbiziden mit Blattwirkung und Bodenwirkung (Residualwirkung) wie z. B. (B1.1) Molinate (PM, S. 847-849), (B1.2) Thiobencarb (Benthiocarb) (PM, S. 1192-1193), (B1.3) Quinclorac (PM, S. 1079-1080), (B1.4) Propanil (PM, S. 1017-1019), (B1.5) Pendimethalin (PM, S. 937-939) 15 (B1.6) Bispyribac, Bispyribac-Na (KIH 2023)(PM, S. 129-131), (B1.7) LGC 40863 (B1.8) Butachlor (PM, S. 159-160), (B1.9) Pretilachlor (PM, S. 995-996), (B1.10) Metolachlor (PM, S. 833-834), 20 (B1.11) Acetochlor (PM, S. 10-12), (B1.12) Clomazone (PM, S. 256-257), (B1.13) Oxadiargyl (PM, S. 904-905), (B1.14) Sulfentrazone (PM, S. 1126-1127), (B1.15) MY 100, 25 (B1.16) Anilofos (PM, S. 47-48), (B1.17) Cafenstrole (CH 900) (PM, S. 173-174) oder (B1.18) Mefenacet (PM, S. 779-781) (B1.19) Fentrazamid (NBA 061), (B1.20) Thiazopyr (PM, S. 1185-1187), 30 (B1.21) Oxadiazon (PM, S. 905-907), (B1.22) Esprocarb (PM, S. 472-473), (B1.23) Pyributicarb (PM, S. 1060-1061), (B1.24) Azimsulfuron (PM, S. 63-65), (B1.25) AE B172391, 35 (B1.26) Thenylchlor (PM, S. 1182-1183), (B1.27) Pentoxazone (KPP 314) (PM, S. 942-943) und/oder (B1.28) Pyriminobac, Pyriminobac-methyl (KIH 6127) (PM, S. 1071-1072) und/oder (B2) selektiv in Reis gegen dikotyle Schadpflanzen und/oder Seggen wirksamen Herbiziden, beispielsweise (B2.1) 2,4-D (PM, S. 323-327) und dessen Ester und Salze, 40 (B2.2) MCPA (PM, S. 767-769) und dessen Ester und Salze, (B2.3) Bensulfuron-methyl (PM, S. 104-105), (B2.4) Ethoxysulfuron (PM, S. 488-489), (B2.5) Metsulfuron, Metsulfuronmethyl (PM, S. 842-844), (B2.6) Acifluorfen (PM, S. 12-14), 45 (B2.7) Cinosulfuron (PM, S. 248–250), (B2.8) Pyrazosulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl (PM, S. 1052-1054), (B2.9) Imazosulfuron (PM, S. 703-704), (B2.10) Cyclosulfamuron (PM, S. 288-289), (B2.11) Chlorsulfuron (PM, S. 239-240), 50 (B2.12) Bromobutide (PM, S. 144-145), (B2.13) Carfentrazone, Carfentrazone-ethyl (PM, S. 191-193), (B2.14) Bentazone (PM, S. 109-111), (B2.15) Benfuresate (PM, S. 98-99) und/oder (B2.16) Chlorimuron, Chlorimuron-ethyl (PM, S. 217-218) und/oder 55 (B3) selektiv in Reis gegen monokotyle Schadpflanzen wirksamen Herbiziden mit Blattwirkung und/oder (B3.1) Quizalofop-P und dessen Ester wie der Ethyl- oder Tefurylester (PM, S. 1089-1092), (B3.2) Fenoxaprop-P und dessen Ester wie der Ethylester (PM, S. 519-520), (B3.3) Fluazifop-P und dessen Ester wie der Butylester (PM, S. 556-557), (B3.4) Haloxyfop und Haloxyfop-P und deren Ester wie der Methyl- oder der etotylester (PM, S. 660-663) (B3.5) Propaquizafop (PM, S. 1021-1022) und/oder (B4) selektiv in Reis gegen monokotyle Schadpflanzen wirksamen Herbiziden mit Blatt- und Bodenwirkung, beispielsweise (B4.1) Sethoxydim (PM, S. 1101-1103), 65 (B4.2) Cycloxydim (PM, S. 290-291) und/oder (B4.3) Clethodim (PM, S. 250-251).

Im Falle von Wirkstoffen auf Basis von Carbonsäuren oder anderen salz- oder esterbildenden Wirkstoffen soll die Bezeichnung der Herbizide durch den "common name" der Säure im allgemeinen auch die Salze und Ester erfassen, vorzugsweise die handelsüblichen Salze und Ester, insbesondere die gängige Handelsform des Wirkstoffes.

Die Aufwandmengen der Herbizide (B) können von Herbizid zu Herbizid stark variieren. Als grobe Richtgröße können folgende Bereiche gelten:

```
Zu Verbindungen (B0): 5-2000 g AS/ha (vgl. die Angaben zur Gruppe der Verbindungen (A)
Zu Verbindungen (B1): 10-5000 g AS/ha
Zu Verbindungen (B2): 1-2000 g AS/ha
Zu Verbindungen (B3): 5-500 g AS/ha
Zu Verbindungen (B4): 10-1000 g AS/ha
```

Die Mengenverhältnisse der Verbindungen (A) und (B) ergeben sich aus den genannten Aufwandmengen für die Einzelstoffe und sind beispielsweise folgende Mengenverhältnisse von besonderem Interesse:

```
(A): (B) im Bereich von 2000:1 bis 1: 1000, vorzugsweise von 200:1 bis 1: 100,
(A): (B0) vorzugsweise von 400: 1 bis 1: 400, insbesondere 200: 1 bis 1: 200,
(A1): (B1) vorzugsweise von 200: 1 bis 1: 250, insbesondere von 200: 1 bis 1: 100,
(A1): (B2) vorzugsweise von 1500: 1 bis 1: 100, insbesondere von 200: 1 bis 1: 50,
(A1): (B3) vorzugsweise von 300: 1 bis 1:30, insbesondere von 100: 1 bis 1:10,
(A1): (B4) vorzugsweise von 200: 1 bis 1:50, insbesondere von 100: 1 bis 1:10,
(A2): (B1) vorzugsweise von 200: 1 bis 1:50, insbesondere von 100: 1 bis 1:20,
(A2): (B2) vorzugsweise von 2000:1 bis 1:30, insbesondere von 300:1 bis 1:10,
(A2): (B3) vorzugsweise von 400: 1 bis 1:10, insbesondere von 100: 1 bis 1:5,
(A2): (B4) vorzugsweise von 200: 1 bis 1:20, insbesondere von 100: 1 bis 1:10,
(A3): (B1) vorzugsweise von 20: 1 bis 1:500, insbesondere von 10: 1 bis 1:100,
(A3): (B2) vorzugsweise von 200: 1 bis 1: 200, insbesondere von 50: 1 bis 1: 50,
(A3): (B3) vorzugsweise von 300: 1 bis 1: 1000, insbesondere von 100: 1 bis 1: 200,
(A3): (B4) vorzugsweise von 40: 1 bis 1:10, insbesondere von 10:1 bis 1:5,
(A4): (B1) vorzugsweise von 20:1 bis 1:1000, insbesondere von 10:1 bis 1:300,
(A4): (B2) vorzugsweise von 200: 1 bis 1:500, insbesondere von 50: 1 bis 1:100,
(A4): (B3) vorzugsweise von 20: 1 bis 1:50, insbesondere von 10:1 bis 1:10,
(A4): (B4) vorzugsweise von 40: 1 bis 1:200, insbesondere von 10: 1 bis 1:50.
```

Im Falle der Kombination einer Verbindung (A) mit einer oder mehreren Verbindungen (B0) handelt es sich definitionsgemäß um eine Kombination von zwei oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe (A). Wegen der breitwirksamen Herbizide (A) setzt eine solche Kombination voraus, daß die transgenen oder Pflanzen oder Mutanten kreuzresistent gegenüber verschiedenen Herbiziden (A) sind. Derartige Kreuzresistenzen bei transgenen Pflanzen sind bereits bekannt; vgl. WO-A-98/20144.

In Einzelfällen kann es sinnvoll sein, eine oder mehrere der Verbindungen (A) mit mehreren Verbindungen (B), vorzugsweise aus den Klassen (B1), (B2), (B3) und (B4) zu kombinieren.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Kombinationen zusammen mit anderen Wirkstoffen beispielsweise aus der Gruppe der Safener, Fungizide, Insektizide und Pflanzenwachstumsregulatoren oder aus der Gruppe der im Pflanzenschutz üblichen Zusatzstoffe und Formulierungshilfsmittel eingesetzt werden.

S Zusatzstoffe sind beispielsweise Düngemittel und Farbstoffe.

35

Bevorzugt sind Herbizid-Kombinationen aus einer oder mehreren Verbindungen (A) mit einer oder mehreren Verbindungen der Gruppe (B1) oder (B2) oder (B3) oder (B4).

Weiter bevorzugt sind Kombinationen von einer oder mehreren Verbindungen (A), z. B. (A1.2) + (A2.2), vorzugsweise einer Verbindung (A), mit einer oder mehreren Verbindungen (B) nach dem Schema:

```
(a) +(B1) + (B1) + (B2), (A) + (B1) + (B3), (A) + (B1) + (B4), (A) + (B2) + (B3), (A) + (B2) + (B4), (A) + (B3) + (B4), (A) + (B1) + (B2) + (B3), (A) + (B1) + (B2) + (B4), (A) + (B1) + (B3) + (B4), (A) + (B1) + (B3) + (B4).
```

Dabei sind auch solche Kombinationen erfindungsgemäß, denen noch ein oder mehrere weitere Wirkstoffe anderer Struktur [Wirkstoffe (C)] zugesetzt werden wie

```
5 (A) + (B1) + (C), (A) + (B2) + (C), (A) + (B3) + (C) oder (A) + (B4) + (C),

(A) + (B1) + (B2) + (C), (A) + (B1) + (B3) + (C), (A) + (B1) + (B4) + (C),

(A) + (B2) + (B4) + (C), oder (A) + (B3) + (B4) + (C).
```

Für Kombinationen der letztgenannten Art mit drei oder mehr Wirkstoffen gelten die nachstehend insbesondere für erfindungsgemäße Zweierkombinationen erläuterten bevorzugten Bedingungen in erster Linie ebenfalls, sofern darin die erfindungsgemäßen Zweierkombinationen enthalten sind und bezüglich der betreffenden Zweierkombination.

Von besonderem Interesse ist auch die erfindungsgemäße Verwendung der Kombinationen mit einem oder mehreren Herbiziden aus der Gruppe (A), vorzugsweise (A1.2) oder (A2.2), insbesondere (A1.2) und mit einem oder mehreren Herbiziden, vorzugsweise einem Herbizid, aus der Gruppe, welche aus

(B0') einem oder mehreren strukturell anderen Herbiziden aus der genannten Gruppe (A) und/oder (B1') selektiv in Reis gegen monokotyle und dikotyle Schadpflanzen wirksamen Herbiziden mit Blattwirkung und Bodenwirkung (Residualwirkung) wie Molinate, Thiobencarb, Quinclorac, Propanil, Pendimethalin, Bispyribac-Na, LGC 40863, Butachlor, Pretilachlor, Acetochlor, Clomazone, Oxadiargyl, Sulfentrazone, MY 100, Anilofos,

Cafenstrole (CH 900), Mefenacet, Fentrazamid, Thiazopyr, Oxadiazon und/oder Pyriminobac-methyl (KIII 6127)

(B2') selektiv in Reis gegen dikotyle Schadpflanzen und/oder Seggen wirksamen Herbiziden, beispielsweise 2,4-D, MCPA, Bensulfuron-methyl, Ethoxysulfuron, Metsulfuron, Acifluorfen, Pyrazosulfuron, Imazosulfuron, Cyclosulfamuron, Chlorsulfuron, Bromobutide, Carfentrazone, Bentazone, Benturesate und/oder Chlorimuron und/oder (B3') selektiv in Reis gegen monokotyle Schadpflanzen wirksamen Herbiziden mit Blattwirkung, beispielsweise Quizalofop-P, Fenoxaprop-P, Fluazifop-P, Halaxyfop und/oder Haloxyfop-P und/oder

(B4') selektiv in Reis gegen monokotyle Schadpflanzen wirksamen Herbiziden mit Blatt- und Bodenwirkung wie Sethoxydim, Cycloxydim und/oder Clethodim

oder aus Herbiziden aus mehreren der Gruppen (B0') bis (B4') besteht.

Bevorzugt sind dabei die Kombinationen aus der jeweiligen Komponente (A) mit einem oder mehreren Herbiziden aus der Gruppe (B1'), (B2'), (B3') oder (B4'). Weiter bevorzugt sind die Kombinationen (A)+(B1')+(B2'), (A)+(B1')+(B3'), (A)+(B1')+(B4'), (A)+(B2')+(B3'), (A)+(B2')+(B4') oder (A)+(B3')+(B4').

Die erfindungsgemäßen Kombinationen (= herbiziden Mittel) weisen eine ausgezeichnete herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyler Schadpflanzen auf. Auch sehwer bekämpfbare perennierende Unkräuter, die aus Rhizomen, Wurzelstöcken oder anderen Dauerorganen austreiben, werden durch die Wirkstoffe gut erfaßt. Dabei ist es gleichgültig, ob die Substanzen im Vorsaat-, Vorauslaus- oder Nachauslausverfahren ausgebracht werden. Bevorzugt ist die Anwendung im Nachauflaufverfahren oder im frühen Nachsaat-Vorauflaufverfah-

Im einzelnen seien beispielhaft einige Vertreter der mono- und dikotylen Unkrautflora genannt, die durch die erfindungsgemäßen Verbindungen kontrolliert werden können, ohne daß durch die Nennung eine Beschränkung auf bestimmte Arten erfolgen soll. Auf der Seite der monokotylen Unkrautarten werden z.B. Echinochloa spp., Brachiaria spp., Leptochloa spp. und Digitaria spp. gut erfaßt, aber auch Panicum spp., Agropyron spp., Wildgetreideformen und Sorghum spp., Setaria spp., Alopecurus spp., Avena spp., Apera spica venti, Lolium spp., Phalaris spp. Cynodon spp., Poa spp. sowie Cyperusarten und Imperata.

Bei dikotylen Unkrautarten erstreckt sich das Wirkungsspektrum auf Arten wie z. B. Amaranthus spp., Sphenoclea spp., Heteranthera spp., Elcocharis spp., Ipomoca spp., Eschynomena spp., Sesbania spp. und Cyperrus spp. gut erfaßt, aber auch Polygonum spp., Xanthium spp., Equisetum, Chenopodium spp., Abutilon spp., Anthemis spp., Lamium spp., Matricaria spp., Stellaria spp., Kochia spp., Viola spp., Datura spp., Chrysanthemum spp., Thlaspi spp., Pharbitis spp., Sida spp., Sinapis spp., Cupsella spp., Ambrosia spp., Galium spp., Emex spp., Lamium spp., Papaver spp., Solanum spp., Cirsium spp., Veronica spp., Convolvulus spp., Rumex und Artemisia.

Werden die erfindungsgemäßen Verbindungen vor dem Keimen auf die Erdoberfläche appliziert, so wird entweder das Auflaufen der Unkrautkeimlinge vollständig verhindert oder die Unkräuter wachsen bis zum Keimblattstadium heran, stellen jedoch dann ihr Wachstum ein und sterben schließlich nach Ablauf von drei bis vier Wochen vollkomunen ab.

Bei Applikation der Wirkstoffe auf die grünen Pflanzenteile im Nachauflaufverfahren tritt ebenfalls sehr rasch nach der Behandlung ein drastischer Wachstumsstop ein und die Unkrautpflanzen bleiben in dem zum Applikationszeitpunkt vorhandenen Wachstumsstadium stehen oder sterben nach einer gewissen Zeit ganz ab, so daß auf diese Weise eine für die Kulturpflanzen schädliche Unkrautkonkurrenz sehr früh und nachhaltig beseitigt wird.

Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel zeichnen sich im Vergleich zu den Einzelpräparaten durch eine schneller einsetzende und länger andauernde herbizide Wirkung aus. Die Regenfestigkeit der Wirkstoffe in den erfindungsgemäßen Kombinationen ist in der Regel günstig. Als besonderer Vorteil fällt ins Gewicht, daß die in den Kombinationen verwendeten und wirksamen Dosierungen von Verbindungen (A) und (B) so gering eingestellt werden können, daß ihre Bodenwirkung optimal ist. Somit wird deren Einsatz nicht nur in empfindlichen Kulturen erst möglich, sondern Grundwasser-Kontaminationen werden praktisch vermieden. Durch die erfindungsgemäßen Kombination von Wirkstoffen wird eine erhebliche Reduzierung der nötigen Aufwandmenge der Wirkstoffe ermöglicht.

Bei der gemeinsamer Anwendung von Herbiziden des Typs (A)+(B) treten überadditive (= synergistische) Effekte auf. Dabei ist die Wirkung in den Kombinationen stärker als die zu erwartende Summe der Wirkungen der eingesetzten Einzelherbizide. Die synergistischen Effekte erlauben eine Reduzierung der Aufwandmenge, die Bekämpfung eines breiteren Spektrums von Unkräutem und Ungräsern, einen schnelleren Einsatz der herbiziden Wirkung, eine längere Dauerwirkung, eine bessere Kontrolle der Schadpflanzen mit nur einer bzw. wenigen Applikationen sowie eine Ausweitung des möglichen Anwendungszeitraumes. Teilweise wird durch den Einsatz der Mittel auch die Menge an schädlichen Inhaltsstoffen in der Kulturpflanze, wie Stickstoff oder Ölsäure, reduziert. Die genannten Eigenschaften und Vorteile sind in der praktischen Unkrautbekämpfung gefordert, um landwirtschaftliche Kulturen von unerwünschten Konkurrenzpflanzen freizuhalten und damit die Erträge qualitativ und quantitativ zu sichern und/oder zu erhöhen. Der technische Standard wird durch diese neuen Kombinationen hinsichtlich der beschriebenen Eigenschaften deutlich übertroffen.

Obgleich die erfindungsgemäßen Verbindungen eine ausgezeichnete herbizide Aktivität gegenüber mono- und dikotylen Unkräutern aufweisen, werden die toleranten bzw. kreuztoleranten Reispflanzen nur unwesentlich oder gar nicht

Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Mittel teilweise hervorragende wachstumsregulatorische Eigenschaften bei den Reispflanzen auf. Sie greifen regulierend in den pflanzeneigenen Stoffwechsel ein und können damit zur gezielten Beeinflussung von Pflanzeninhaltsstoffen eingesetzt werden. Desweiteren eignen sie sich auch zur generellen Steuerung und Hemmung von unerwünschtem vegetativen Wachstum, ohne dabei die Pflanzen abzutöten. Eine Hemmung des vegetativen Wachstums spielt bei vielen mono- und dikotylen Kulturen eine große Rolle, da das Lagern hierdurch verringert oder völlig verhindert werden kann.

Aufgrund ihrer herbiziden und pflanzenwachstumsregulatorischen Eigenschaften können die Mittel zur Bekämpfung von Schadpflanzen in bekannten toleranten oder kreuztoleranten Reiskulturen oder noch zu entwickelnden toleranten oder gentechnisch veränderten Reiskulturen eingesetzt werden. Die transgenen Pflanzen zeichnen sich in der Regel

10

1.5

20

30

durch besondere vorteilhafte Eigenschaften aus, neben den Resistenzen gegenüber den erfindungsgemäßen Mitteln beispielsweise durch Resistenzen gegenüber Pflanzenkrankheiten oder Erregern von Pflanzenkrankheiten wie bestimmten Insekten oder Mikroorganismen wie Pilzen, Bakterien oder Viren. Andere besondere Eigenschaften betreffen z. B. das Erntegut hinsichtlich Menge, Qualität, Lagerfähigkeit, Zusammensetzung und spezieller Inhaltsstoffe. So sind transgene Pflanzen mit erhöhtem Ölgehalt oder veränderter Qualität, z. B. anderer Fettsäurezusammensetzung des Ernteguts bekannt

Herkömmliche Wege zur Herstellung neuer Pflanzen, die im Vergleich zu bisher vorkommenden Pflanzen modifizierte Eigenschaften aufweisen, bestehen beispielsweise in klassischen Züchtungsverfahren und der Erzeugung von Mutanten. Alternativ können neue Pflanzen mit veränderten Eigenschaften mit Hilfe gentechnischer Verfahren erzeugt werden (siehe z. B. EP-A-0221044, EP-A-0131624). Beschrieben wurden beispielsweise in mehreren Fällen

- -- gentechnische Veränderungen von Kulturpflanzen zwecks Modifikation der in den Pflanzen synthetisierten Stärke (z. B. WO 92111376, WO 92/14827, WO 91 /19806),
- transgene Kulturpflanzen, welche Resistenzen gegen andere Herbizide aufweisen, beispielsweise gegen Sulfonylharnstoffe (EP-A-0257993, US-A-5013659),
- transgene Kulturpflanzen, mit der Fähigkeit Bacillus thuringiensis-Toxine (Βt-Toxine) zu produzieren, welche die Pflanzen gegen bestimmte Schädlinge resistent machen (ΕΡ-Λ-0142924, ΕΡ-Λ-0193259).
- transgene Kulturpflanzen mit modifizierter Fettsäurezusammensetzung (WO 91113972).

15

Zahlreiche molekularbiologische Techniken, mit denen neue transgene Pflanzen mit veränderten Eigenschaften hergestellt werden können, sind im Prinzip bekannt; siehe z. B. Sambrook et al., 1989, Molecular Cloning, A Laboratory Manual, 2. Aufl. Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY; oder Winnacker "Gene und Klone", VCH Weinheim 2. Auflage 1996 oder Christou, "Trends in Plant Science" 1 (1996) 423–431).

Für derartige gentechnische Manipulationen können Nucleinsäuremoleküle in Plasmide eingebracht werden, die eine Mutagenese oder eine Sequenzveränderung durch Rekombination von DNA-Sequenzen erlauben. Mit Hilfe der obengenannten Standardverfahren können z. B. Basenaustausche vorgenommen, Teilsequenzen entfernt oder natürliche oder synthetische Sequenzen hinzugefügt werden. Für die Verbindung der DNA-Fragmente untereinander können an die Fragmente Adaptoren oder Linker angesetzt werden.

Die Herstellung von Pflanzenzellen mit einer verringerten Aktivität eines Genprodukts kann beispielsweise erzielt werden durch die Expression mindestens einer entsprechenden antisense-RNA, einer sense-RNA zur Erzielung eines Cosuppressionseffektes oder die Expression mindestens eines entsprechend konstruierten Ribozyms, das spezifisch Transkripte des obengenannten Genprodukts spaltet.

Hierzu können zum einen DNA-Moleküle verwendet werden, die die gesamte codierende Sequenz eines Genprodukts einschließlich eventuell vorhandener flankierender Sequenzen umfassen, als auch DNA-Moleküle, die nur Teile der codierenden Sequenz umfassen, wobei diese Teile lang genug sein müssen, um in den Zellen einen antisense-Effekt zu bewirken. Möglich ist auch die Verwendung von DNA-Sequenzen, die einen hohen Grad an Homologie zu den codierenden Sequenzen eines Genprodukts aufweisen, aber nicht vollkommen identisch sind.

Bei der Expression von Nucleinsäuremolekülen in Pflanzen kann das synthetisierte Protein in jedem beliebigen Kompartiment der pflanzlichen Zelle lokalisiert sein. Um aber die Lokalisation in einem bestimmten Kompartiment zu erreichen, kann z. B. die codierende Region mit DNA-Sequenzen verknüpft werden, die die Lokalisierung in einem bestimmten Kompartiment gewährleisten. Derartige Sequenzen sind dem Fachmann bekannt (siehe beispielsweise Braun et al., EMBO J. 11 (1992), 3219-3227; Wolter et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 85 (1988), 846-850; Sonnewald et al., Plant J. 1 (1991), 95-106).

Die transgenen Pflanzenzellen können nach bekannten Techniken zu ganzen Pflanzen regeneriert werden. Bei den transgenen Pflanzen kann es sich prinzipiell um Pflanzen jeder beliebigen Pflanzenspezies handeln, d. h. sowohl monokotyle als auch dikotyle Pflanzen.

So sind transgene Pflanzen erhältlich, die veränderte Eigenschaften durch Überexpression, Suppression oder Inhibierung homologer (= natürlicher) Gene oder Gensequenzen oder Expression heterologer (= fremder) Gene oder Gensequenzen aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist deshalb auch ein Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs in toleranten Reiskulturen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein oder mehrere Herbizide des Typs (A) mit einem oder mehreren Herbiziden des Typs (B) auf die Schadpflanzen, Pflanzenteile davon oder die Anbaufläche appliziert.

Gegenstand der Erfindung sind auch die neuen Kombinationen aus Verbindungen (A)+(B) und diese enthaltende herbizide Mittel.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können sowohl als Mischformulierungen der zwei Komponenten, gegebenenfalls mit weiteren Wirkstoffen, Zusatzstoffen und/oder üblichen Formulierungshilfsmitteln vorliegen, die dann in üblicher Weise mit Wasser verdünnt zur Anwendung gebracht werden, oder als sogenannte Tankmischungen durch gemeinsame Verdünnung der getrennt formulierten oder partiell getrennt formulierten Komponenten mit Wasser bergestellt werden.

Die Verbindungen (A) und (B) oder deren Kombinationen können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemischphysikalischen Parameter vorgegeben sind. Als allgemeine Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP), emulgierbare Konzentrate (EC), wäßrige Lösungen (SL), Emulsionen (EW) wie Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen oder Emulsionen, Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, Suspoemulsionen, Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate zur Boden- oder Streuapplikation oder wasserdispergierbare Granulate (WG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln oder Wachse.

Die einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986; von Valkenburg, "Pesticides Formulations", Marcel Dekker N. Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalts bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N. J.; H.v. Ofphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry'; 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N. Y. Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N. Y. 1950; McCutcheon's, "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridegewood N. J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Egents", Chem. Publ. Co. Inc., N. Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976, Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4, Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, wie anderen Herbiziden, Fungiziden oder Insektiziden, sowie Safenern, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z. B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

10

15

20

35

50

60

65

Spritzpulver (benetzbare Pulver) sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Tenside ionischer oder nichtionischer Art (Netzmittel, Dispergiermittel), z. B. polyoxethylierte Alkylphenole, polyethoxylierte Fettalkohole oder -Fettamine, Alkansulfonate oder Alkylbenzolsulfonate, ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6, 6'-disulfonsaures Natrium, dibutylnaphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleoylmethyltaurinsaures Natrium enthalten.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffs in einem organischen Lösungsmittel, z. B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformanid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffe unter Zusatz von einem oder mehreren ionischen oder nichtionischen Tensiden (Emulgatoren) hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-Dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffs mit fein verteilten festen Stoffen, z. B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder Diatomeenerde.

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Außringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z. B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise – gewinschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln – granuliert werden. Wasserdispergierbare Granulate werden in der Regel nach Verfahren wie Sprühtrocknung, Wirbelbett-Granulierung, Teller-Granulierung, Mischung mit Hochgeschwindigkeitsmischem und Extrusion ohne festes Inertmaterial hergestellt.

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gewichtsprozent, insbesondere 2 bis 95 Gew.-%, Wirkstoffe der Typen A und/oder B, wobei je nach Formulierungsart folgende Konzentrationen üblich sind:

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z. B. etwa 10 bis 95 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration z. B. 5 bis 80 Gew.-%, betragen.

Staubförmige Formulierungen enthalten meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen etwa 0,2 bis 25 Gew.-% Wirkstoff.

Bei Granulaten wie dispergierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel und Füllstoffe verwendet werden. In der Regel liegt der Gehalt bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten zwischen 10 und 90 Gew.-%.

Daneben enthalten die genannten Wirkstofformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Konservierungs-, Frostschutz- und Lösungsmittel, Füll-, Farb- und Trägerstoffe, Entschäumer, Verdunstungshemmer und Mittel, die den pH-Wert oder die Viskosität beeinflussen.

Beispielsweise ist bekannt, daß die Wirkung von Glufosinate-ammonium (A1.2) ebenso wie die seines L-Enantiomeren durch oberflächenaktive Substanzen verbessert werden kann, vorzugsweise durch Netzmittel aus der Reihe der Alkylpolyglykolethersulfate, die beispielsweise 10 bis 18 C-Atomen enthalten und in Form ihrer Alkali- oder Ammoniumsalze, aber auch als Magnesiumsalz verwendet werden, wie C₁₂/C₁₄-Fettalkohol-diglykolethersulfat-Natrium (*Genapol LRO, Hoechst); siehe EP-A-0476555, EP-A-0048436, EP-A-0336151 oder US-A-4,400, 196 sowie Proc. EWRS Symp. "Factors Affecting Herbicidal Activity and Selectivity", 227–232 (1988). Weiterhin ist bekannt, daß Alkylpolyglykolethersulfate auch als Penetrationshilfsmittel und Wirkungsverstärker für eine Reihe anderer Herbizide, unter anderem auch für Herbizide aus der Reihe der Imidazolinone geeignet ist; siehe EP-A-0502014.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z. B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und wasserdispergierbaren Granulaten mittels Wasser. Staubförmige Zubereitungen, Boden- bzw. Streugranulate, sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Die Wirkstoffe können auf die Pflanzen, Pflanzenteile, Pflanzensamen oder die Anbaufläche (Ackerboden) ausgebracht werden, vorzugsweise auf die grünen Pflanzen und Pflanzenteile und gegebenenfalls zusätzlich auf den Ackerboden. Eine Möglichkeit der Anwendung ist die gemeinsame Ausbringung der Wirkstoffe in Form von Tankmischungen, wobei die optimal formulierten konzentrierten Formulierungen der Einzelwirkstoffe gemeinsam im Tank mit Wasser gemischt und die erhaltene Spritzbrühe ausgebracht wird.

Eine gemeinsame herbizide Formulierung der erfindungsgemäßen Kombination an Wirkstoffen (A) und (B) hat den Vorteil der leichteren Anwendbarkeit, weil die Mengen der Komponenten bereits im richtigen Verhältnis zueinander eingestellt sind. Außerdem können die Hilfsmittel in der Formulierung aufeinander optimal abgestimmt werden, während ein Tankmix von unterschiedlichen Formulierungen unerwünschte Kombinationen von Hilfsstoffen ergeben kann.

A. Formulierungsbeispiele allgemeiner Art

- a) Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile eines Wirkstoffs/Wirksstoffgemischs und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.
- b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gew.-Teile eines Wirkstoffs/Wirksstoffgemischs, 64 Gew.-Teile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gew.-Teile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoylmethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.
- c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gew.-Teile eines Wirkstoffs/Wirksstoffgemischs mit 6 Gew.-Teilen Alkylphenolpolyglykolether (Triton X 207), 3 Gew.-Teilen Isotridecanolpofyglykolether (8 EO) und 71 Gew.-Teilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z. B. ca. 255 bis 277°C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.
 - d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gew.-Teilen eines Wirkstoffs/Wirksstoffgemischs, 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösemittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertem Nonylphenol als Emulgator.
- e) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird erhalten indem man
 - 75 Gew.-Teile eines WirkstoffslWirksstoffgemischs,
 - 10 Gew.-Teile ligninsulfonsaures Calcium,
 - 5 Gew.-Teile Natriumlaurylsulfat,
 - 3 Gew.-Teile Polyvinylalkohol und
- 20 7 Gew.-Teile Kaolin
 - mischt, auf einer Stiftmühle mahlt und das Pulver in einem Wirbelbett durch Aufsprühen von Wasser als Granulierflüssigkeit granuliert.
 - f) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird auch erhalten, indem man
 - 25 Gew.-Teile eines Wirkstoffs/Wirksstoffgemischs,
 - 5 Gew.-Teile 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium,
 - 2 Gew.-Teile oleoylmethyltaurinsaures Natrium,
 - 1 Gew.-Teil Polyvinylalkohol,
 - 17 Gew.-Teile Calciumcarbonat und
 - 50 Gew.-Teile Wasser
 - auf einer Kolloidmühle homogenisiert und vorzerkleinert, anschließend auf einer Perlmühle mahlt und die so erhaltene Suspension in einem Sprühturm mittels einer Einstoffdüse zerstäubt und trocknet.

Biologische Beispiele

35

5

10

15

25

30

1. Unkrautwirkung im Vorauflauf

Samen bzw. Rhizomstücke von mono- und dikotylen Unkrautpflanzen werden in Papptöpfen in sandiger Lehmerde ausgelegt und mit Erde abgedeckt. Die in Form von konzentrierten wäßrigen Lösungen, benetzbaren Pulvern oder Emulsionskonzentraten formulierten Mittel werden dann als wäßrige Lösung, Suspension bzw. Emulsion mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 bis 800 l/ha in unterschiedlichen Dosierungen auf die Oberfläche der Abdeckerde appliziert. Nach der Behandlung werden die Töpfe im Gewächshaus aufgestellt und unter guten Wachstumsbedingungen für die Unkräuter gehalten. Die optische Bonitur der Pflanzen- bzw. Auflaufschäden erfolgt nach dem Auflaufen der Versuchspflanzen nach einer Versuchszeit von 3 bis 4 Wochen im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen. Wie die Testergebnisse zeigen, weisen die erfindungsgemäßen Mittel eine gute herbizide Vorauflaufwirksamkeit gegen ein breites Spektrum von Ungräsern und Unkräutern auf.

Dabei werden häufig Wirkungen der erfindungsgemäßen Kombinationen beobachtet, die die formale Summe der Wirkungen bei Einzelapplikation der Herbizide übertreffen (= synergistische Wirkung).

Wenn die beobachteten Wirkungswerte bereits die formale Summe der Werte zu den Versuchen mit Einzelapplikationen übertreffen, dann übertreffen sie den Erwartungswert nach Colby ebenfalls, der sich nach folgender Formel errechnet und ebenfalls als Hinweis auf Synergismus angesehen wird (vgl. S. R. Colby; in Weeds 15 (1967) S. 20 bis 22):

 $E = A + B - (A \cdot B/100)$

Dabei bedeuten: A, B = Wirkung der Wirkstoffe A bzw. in % bei a bzw. b g AS/ha; E = Erwartungswert in % bei a + b g AS/ha

Die beobachteten Werte der Versuche zeigen bei geeigneten niedrigen Dosierungen eine Wirkung der Kombinationen, die über den Erwartungswerten nach Colby liegen.

2. Unkrautwirkung im Nachauflauf

60

55

Samen bzw. Rhizomstücke von mono- und dikotylen Unkräutem werden in Papptöpfen in sandigem Lehmboden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus unter guten Wachstumsbedingungen angezogen. Drei Wochen nach der Aussaat werden die Versuchspflanzen im Dreiblattstadium mit den erfindungsgemäßen Mitteln behandelt. Die als Spritzpulver bzw. als Emulsionskonzentrate formulierten erfindungsgemäßen Mittel werden in verschiedenen Dosierungen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 bis 800 l/ha auf die grünen Pflanzenteile gesprüht. Nach ca. 3 bis 4 Wochen Standzeit der Versuchspflanzen im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen wird die Wirkung der Präparate optisch im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen bonitiert. Die erfindungsgemäßen Mittel weisen auch im Nachauflauf eine gute herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger Ungräser und Unkräu-

ter auf.

Dabei werden häufig Wirkungen der erfindungsgemäßen Kombinationen beobachtet, die die formale Summe der Wirkungen bei Einzelapplikation der Herbizide übertreffen. Die beobachteten Werte der Versuche zeigen bei geeigneten niedrigen Dosierungen eine Wirkung der Kombinationen, die über den Erwartungswerten nach Colby (vgl. Bonitur in Beispiel 1) liegen.

3. Wirkung auf Schadpflanzen in Reis (Paddy-Reis)

Verpflanzter und gesäter Reis sowie typische Reisunkräuter und -ungräser werden im Gewächshaus bis zum Dreiblattstadium (Echinochloa crus- galli 1,5-Blatt) unter Paddyreis-Bedingungen (Anstauhöhe des Wassers: 2–3 cm) in geschlossenen Plastiktöpfen angezogen. Danach erfolgt die Behandlung mit den erfindungsgemäßen Verbindungen. Hierzu werden die formulierten Wirkstoffe in Wasser suspendiert, gelöst bzw. einulgiert und mittels Gießapplikation in das Anstauwasser der Testpflanzen in unterschiedlichen Dosierungen ausgebracht. Nach der so durchgeführten Behandlung werden die Versuchspflanzen im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen aufgestellt und während der gesamten Versuchszeit so gehalten. Etwa drei Wochen nach der Applikation erfolgt die Auswertung mittels optischer Bonitur der Pflanzenschäden im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen. Die erfindungsgemäßen Kombinationen weisen zeigen sehr gute herbizide Wirkung gegen Schadpflanzen auf, die typisch für Reiskulturen sind.

10

15

20

30

4. Herbizide Wirkung und Kulturpflanzenverträglichkeit (Feldversuch)

Pflanzen von transgenem Reis mit einer Resistenz gegen ein oder mehrere Herbizide (A) wurden unter zusammen mit typischen Unkrautpflanzen im Freiland auf Parzellen der Größe 2×5 m unter natürlichen Freilandbedingungen herangezogen; alternativ stellte sich beim Heranziehen der Reispflanzen die Verunkrautung natürlich ein. Felder wurden für Auflandreis oder alternativ auch für Paddy-Reis eingerichtet. Die Behandlung mit den erfindungsgemäßen Mitteln und zur Kontrolle separat mit alleiniger Applikation der Komponentenwirkstoffe erfolgte unter Standardbedingungen, z. B. mit einem Parzellen-Spritzgerät bei einer Wasseraufwandmenge von 200–300 Liter Wasser je Hektar, in Parallelversuchen gemäß dem Schema aus Tabelle 1 (Vorsaatbehandlung nicht bei Paddy-Reis):

Tabelle 1

Anwendungsschema – Beispiele

	, ———				
Applikation	Vorsaat	Vorauflauf	Nachauflauf	Nachauflauf	Nachauflauf
der Wirkstoffe		nach Saat	1-2-Blatt	2-4-Blatt	6-Blatt
kombiniert	(A)+(B)	·			
q		(A)+(B)			
H			(A)+(B)		
ti di				(A)+(B)	
и .					(A)+(B)
sequentiell	(A)+(B)	(A)+(B)			
44		(A)+(B)	(A)+(B)		
8		(B)		(A)	
8		(B)		(A)+(B)	
t t			(A)+(B)	(A)+(B)	
Œ			(A)+(B)	(A)+(B)	(A)+(B)
2.5	(B)		(A)	(A)+(B)	
tt.		(B)		(A)+(B)	(A)+(B)
4				(A)+(B)	(A)+(B)
Œ			(A)	(A)+(B)	(A)+(B)

Im Abstand von 2, 4, 6 und 8 Wochen nach Applikation wurde die herbizide Wirksamkeit-der Wirkstoffe bzw. Wirkstoffmischungen anhand der behandelten Parzellen im Vergleich zu unbehandelten Kontroll-Parzellen visuell bonitiert. Dabei wurde Schädigung und Entwicklung aller oberirdischen Pflanzenteile erfaßt. Die Bonitierung erfolgte nach einer Prozentskala (100% Wirkung = alle Pflanzen abgestorben; 50% Wirkung = 50% der Pflanzen und grünen Pflanzenteile abgestorben; 0% Wirkung = keine erkennbare Wirkung = wie Kontrollparzelle. Die Boniturwerte von jeweils 4 Parzellen wurden gemittelt.

Der Vergleich zeigte, daß die erfindungsgemäßen Kombinationen meist mehr, teilweise erheblich mehr herbizide Wirkung aufweisen als die Summe der Wirkungen der Einzelherbizide. Die Wirkungen lagen in wesentlichen Abschnitten des Boniturzeitraums über den Erwartungswerten nach Colby (vgl. Bonitur in Beispiel 1) und weisen deshalb auf einen Synergismus hin. Die Reispflanzen dagegen wurden infolge der Behandlungen mit den herbiziden Mitteln nicht oder nur unwesentlich geschädigt.

Tabelle 2

Herbizide Wirkung bei Reisunkräutem

20	Wirkstoff(e)	Dosis ¹⁾ g AS/ha	Herbizide Wirkung²) (%) gegen Echinochloa crus-galli	
	(A1.2)	400	93	
25	(B2.3)	45	0	
	(A1.2) + (B2.3)	400+45	99	

Abkürzungen zu Tabelle 2:

1) = Applikation im 3-4-Blattstadium 2) = Bonitur 2 Wochen nach Applikation

g AS/ha = Gramm Aktivsubstanz (= 100% Wirkstoff) pro Hektar

(A1.2) = Glufosinate-ammonium

(B2.3) = Bensulfuron-methyl

12

65

15

30

45

50

55

Tabelle 3

Herbizide Wirkung bei Reisunkräutern

Wirkstoff(e)	Dosis ¹⁾	Herbizide Wirkung²) (%) gegen	. 5.	
	g AS/ha	Ipomoea sp.		
(A1.2)	400	93 °	10	
(B1.4)	3360	90		
(A1.2) + (B1.4)	400+3360	100 (E=99,8)	1.5	

Abkürzungen zu Tabelle 3:

1) = Applikation im 4-Blattstadium

= Bonitur 2 Wochen nach Applikation

g AS/ha = Gramm Aktivsubstanz (= 100% Wirkstoff) pro Hektar

(A1.2) = Glufosinate-ammonium

(B1.4) = Propanil

Patentansprüche

1. Verwendung von Herbizid-Kombinationen zur Bekämpfung von Schadpflanzen in Reiskulturen, **dadurch ge-kennzeichnet**, daß die jeweilige Herbizid-Kombination einen wirksamen Gehalt an

(A) einem breitwirksamen Herbizid aus der Gruppe der Verbindungen, welche aus

(A1) Verbindungen der Formeln (A1),

(A1) ₄₀

20

25

30

35

45

60

65

worin Z einen Rest der Formel -OH oder einen Peptidrest der Formel

-NHCH(CH₃)CONHCH(CH₃)COOH und

OH

-NHCH(CH₃)CONHCH[CH₂CH(CH₃)2]COOH bedeutet, oder deren Ester und Salze und

(A2) Verbindungen der Formel (A2) und deren Ester und Salze,

NH,

(A3) Imidazolinonen und

(A4) herbiziden Azolen aus der Gruppe der Hemmstoffe der Protoporphyrinogen-oxidase (PPO-Hemmstoffe) besteht,

und

(B) einem oder mehreren Herbiziden aus der Gruppe der Verbindungen, welche aus

(B0) einem oder mehreren strukturell anderen Herbiziden aus der genannten Gruppe (A) oder

(B1) selektiv in Reis gegen monokotyle und dikotyle Schadpflanzen wirksamen Herbiziden mit Blattwirkung und Bodenwirkung (Residualwirkung) oder

(B2) selektiv in Reis gegen dikotyle Schadpflanzen und/oder Seggen wirksamen Herbiziden oder

(B3) selektiv in Reis gegen monokotyle Schadpflanzen wirksamen Herbiziden mit Blattwirkung oder

(B4) selektiv in Reis gegen monokotyle Schadpflanzen wirksamen Herbiziden mit Blatt- und Bodenwirkung oder

Herbiziden aus mehreren der Gruppen (B0) bis (B4) besteht,

- aufweist und die Reiskulturen gegenüber den in der Kombination enthaltenen Herbiziden (A) und (B), gegebenenfalls in Gegenwart von Safenern, tolerant sind.
- 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Wirkstoff (A) Glufosinate-ammonium eingesetzt wird.
- 3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Wirkstoff (A) Glyphosate-isopropylanımonium eingesetzt wird.
- 4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (B) ein oder mehrere Herbizide aus der Gruppe, welche aus
 - (B0) einem oder mehreren strukturell anderen Herbiziden aus der genannten Gruppe (A) und/oder
 - (B1) selektiv in Reis gegen monokotyle und dikotyle Schadpflanzen wirksamen Herbiziden mit Blattwirkung und Bodenwirkung (Residualwirkung) aus der Gruppe Molinate, Thiobencarb, Quinclorac, Propanil, Pendimethalin, Bispyribac-Na, LGC 40863, Butachlor, Pretilachlor, Metolachlor, Acetochlor, Clomazone, Oxadiargyl, Sulfentrazone, MY 100, Anilofos, Cafenstrole (CH 900), Mefenacet, Fentrazamid, Thiazopyr, Oxadiazon und Pyriminobac-methyl (KIH 6127) oder
 - (B2) selektiv in Reis gegen dikotyle Schadpflanzen und/oder Seggen wirksamen Herbiziden aus der Gruppe 2,4-D, MCPA, Bensulfuron-methyl, Ethoxysulfuron, Metsulfuron, Acifluorfen, Pyrazosulfuron, Imazosulfuron, Cyclosulfamuron, Chlorsulfuron, Bromobutide, Carfentrazone, Bentazone, Benfuresate und Chlorimuron oder
 - (B3) selektiv in Reis gegen monokotyle Schadpflanzen wirksamen Herbiziden mit Blattwirkung aus der Gruppe Quizalofop-P, Fenoxaprop-P, Fluazifop-P, Haloxyfop, Haloxyfop-P und Propaquizafop oder
 - (B4) selektiv in Reis gegen monokotyle Schadpflanzen wirksamen Herbiziden mit Blatt- und Bodenwirkung aus der Gruppe Sethoxydim, Cycloxydim und Clethodim
- aus Herbiziden aus mehreren der Gruppen (B0) bis (B4) besteht.
- 5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Herbizid-Kombinationen in Gegenwart weiterer Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und im Pflanzenschutz übliche Hilfsstoffe und Formulierungshilfsmittel verwendet werden.
- 6. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpflanzen in toleranten Reiskulturen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Herbizide der Herbizid-Kontbination, definiert gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, gemeinsam oder getrennt im Vorauflauf, Nachauflauf oder im Vor- und Nachauflauf auf die Pflanzen, Pflanzenteile, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert.
- 7. Herbizide Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Herbizide der Herbizid-Kombination, definiert gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 enthält.
- 8. Herbizide Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Kombination aus einem oder mehreren Herbiziden (A) und einem oder mehreren Herbiziden aus der Gruppe
 - (B0') einem oder mehreren strukturell anderen Herbiziden aus der genannten Gruppe (A) und/oder
 - (B1') selektiv in Reis gegen monokotyle und dikotyle Schadpflanzen wirksamen Herbiziden mit Blattwirkung und Bodenwirkung (Residualwirkung) aus der Gruppe Molinate, Thiobencarb, Quinclorac, Propanil, Pendimethalin, Bispyribac-Na, LGC 40863, Butachlor, Pretilachlor, Metolachlor, Acetochlor, Clomazone, Oxadiargyl, Sulfentrazone, MY 100, Anilofos, Cafenstrole (CH 900), Mefenacet, Fentrazamid, Thiazopyr, Oxadiazon und Pyriminobac-methyl (KIH 6127) oder
 - (B2') selektiv in Reis gegen dikotyle Schadpflanzen und/oder Seggen wirksamen Herbiziden aus der Gruppe 2,4-D, MCPA, Bensulfuron-methyl, Ethoxysulfuron, Metsulfuron, Acifluorfen, Pyrazosulfuron, Imazosulfuron, Cyclosulfamuron, Chlorsulfuron, Bromobutide, Carfentrazone, Bentazone, Benfuresate und Chlorimuron oder
 - (B3') selektiv in Reis gegen monokotyle Schadpflanzen wirksamen Herbiziden mit Blattwirkung aus der Gruppe Quizalofop-P, Fenoxaprop-P, Fluazifop-P, Haloxyfop und Haloxyfop-P oder
 - (B4') selektiv in Reis gegen monokotyle Schadpflanzen wirksamen Herbiziden mit Blatt- und Bodenwirkung aus der Gruppe Sethoxydim, Cycloxydim und Clethodim
- oder Herbiziden aus mehreren der Gruppen (B0') bis (B4') besteht.
- Zusammensetzung gemäß Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie im Pflanzenschutz übliche Zusatzstoffe und Formulierungshilfsmittel enthält.
- 10. Verwendung der nach Anspruch 6 oder 7 definierten Zusammensetzung zur Wachstumsregulierung von Reispflanzen.
- Verwendung der nach Anspruch 6 oder 7 definierten Zusammensetzung zur Beeinflussung des Ertrags oder der
 Inhaltstoffe von Reispflanzen.

50

5

10

15

20

25

30

35

40 ..

45

50